



The new resource-saving methods of synthesis of aluminium alloys with usage of alumomatrix compositions ligatures are given.

А. В. АРАБЕЙ, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, БНТУ

УДК 621.74

СИНТЕЗ АЛЮМИНИЕВО–КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛИГАТУР

В современных условиях литейного производства остро стоит проблема снижения себестоимости выпускаемой продукции и разработки ресурсосберегающих, малоотходных технологий производства сплавов, переработки вторичного сырья при минимальных финансовых вложениях.

В Республике Беларусь отсутствуют предприятия, занимающиеся производством первичного цветного металлургического сырья, поэтому необходимые для промышленности заготовки и полуфабрикаты цветных металлов и сплавов производят из вторичного сырья или покупают за рубежом. Из общего количества алюминиевых сплавов, используемых в промышленности, литейные алюминий-кремниевые сплавы (силумины) занимают основное место. При их производстве используются два основных компонента: алюминий, в качестве которого может быть использовано вторичное сырье, и кристаллический кремний, который в республике не производят и вынуждены закупать за рубежом.

Наиболее распространенный способ получения сплавов и лигатур на основе системы алюминий-кремний – это традиционная технология, включающая сплавление чистого алюминия с кристаллическим кремнием и другими добавками. При использовании данной технологии необходимо проводить операцию по разделению кристаллического кремния на фракции, так как фракция менее 6 мм плохо усваивается расплавом алюминия, а фракция менее 0,3 мм вообще не усваивается [1]. Порошки кристаллического кремния, получаемые в процессе дробления и отсева, до настоящего времени не нашли рационального использования в промышленности и лишь частично возвращаются в производство [2].

Альтернативным способом получения алюминий-кремниевых сплавов в замкнутом металлургическом цикле является электротермический метод прямого восстановления в руднотермических электропечах большой мощности (15000–35000 кВ·А), обеспечивающих протекание высокотемпературных процессов восстановления кремния углеродом (1800–2200 °С). Технология электротермического получения алюминий-кремниевых сплавов методом восстановления в электропечах большой мощности включает следующие этапы:

- дробление и дозирование исходных сырьевых материалов, смешение, окускование и сушку окускованной шихты;
- восстановление шихты в рудовосстановительных электропечах с получением первичного алюминий-кремниевых сплава;
- рафинирование полученного сплава от неметаллических включений;
- переработку рафинированного сплава на конструкционные алюминий-кремниевые сплавы.

Использование технологии электротермического получения алюминий-кремниевых сплавов в условиях отечественного литейного и металлургического производств является в настоящее время затруднительным, так как предприятия, специализирующиеся на производстве отливок и сплавов на основе алюминия, оснащены плавильным оборудованием значительно меньшей мощности.

Таким образом, возможность получения синтетических сплавов системы алюминий-кремний без применения шихтового кремния методом прямого восстановления кремния из его оксидов алюминием в плавильных печах, используемых в литейном производстве, при значительно более низких температурах (до 800–900 °С) представляется пер-

спективным и экономичным способом синтеза этих сплавов. Разработка и использование такой технологии позволит сократить затраты отечественных предприятий на закупку импортного кристаллического кремния, а также получать силумин в замкнутом цикле в пределах одного предприятия при сравнительно низких энергозатратах.

В связи с этим авторами работы были изучены закономерности и способы получения синтетических сплавов системы Al-Si с использованием алюмоматричных композиционных лигатур (АКЛ) с целью снижения затрат на производство силуминов с использованием вторичного сырья.

Методика и материалы для проведения эксперимента

Процесс протекания химической реакции между расплавом алюминия и оксидом кремния контролировали по температурам начала и конца фазовых превращений при затвердевании пробы расплава методом компьютерного термического анализа [3, 4].

Химический состав исследуемых образцов определяли с использованием метода микрозондового анализа (рентгенофлуоресцентной спектроскопии) на сканирующем электронном микроскопе.

Металлографический анализ микроструктуры сплавов проводили в соответствии с ГОСТ 1778-70 на оптическом микроскопе МКИ-2М-1 при увеличении от 200 до 500 крат. Приготовление шлифов осуществляли путем механической полировки с последующей обработкой образцов в 0,5%-ном водном растворе HF.

В качестве исходных материалов для получения синтетического силумина использовали вторичный алюминий, кварцевый песок марки 2к2 02 03, шихтовый кремний марок Кр1, Кр2.

В процессе получения синтетического сплава с использованием АКЛ контролировали следующие параметры: температуру перегрева расплава, временные параметры плавки, температуру начала и конца кристаллизации первичных и эвтектических фаз, содержание кремния.

Результаты и обсуждение

Введение в литейные сплавы на основе алюминия дисперсных частиц, не смачиваемых расплавом (карбиды, нитриды, оксиды и др.), осуществляют в настоящее время в основном следующими методами: интенсивным механическим замешиванием в матричный расплав дисперсных частиц (вортекс-процесс), вдуванием их в расплав с помощью плазменной струи аргона или другого инертного газа, методом реакционного литья (in-situ), введением в расплав армирующих добавок в виде спеченных или брикетированных материалов.

Решение задачи синтеза композиционных материалов на основе алюминия затруднено в связи с проблемой отсутствия смачивания дисперсных частиц упрочняющей фазы, включая оксиды алюминия и кремния, расплавом алюминия. Смачивание вводимых в расплав дисперсных частиц обеспечивает непрерывный физический контакт между фазами, необходимый для достижения прочных адгезионных связей. Однако проведенные многочисленные исследования показали, что большинство упрочняющих алюминиевую матрицу дисперсных частиц (оксида, карбиды) обладают краевым углом смачивания, значительно превышающим 90° , а, следовательно, не смачиваются расплавом (рис. 1).

В некоторых технологических процессах для улучшения смачивания дисперсных частиц при их вводе в расплав на частицы наносят покрытия методом химического или газофазного осаждения, а также модифицируют матрицу поверхностно-

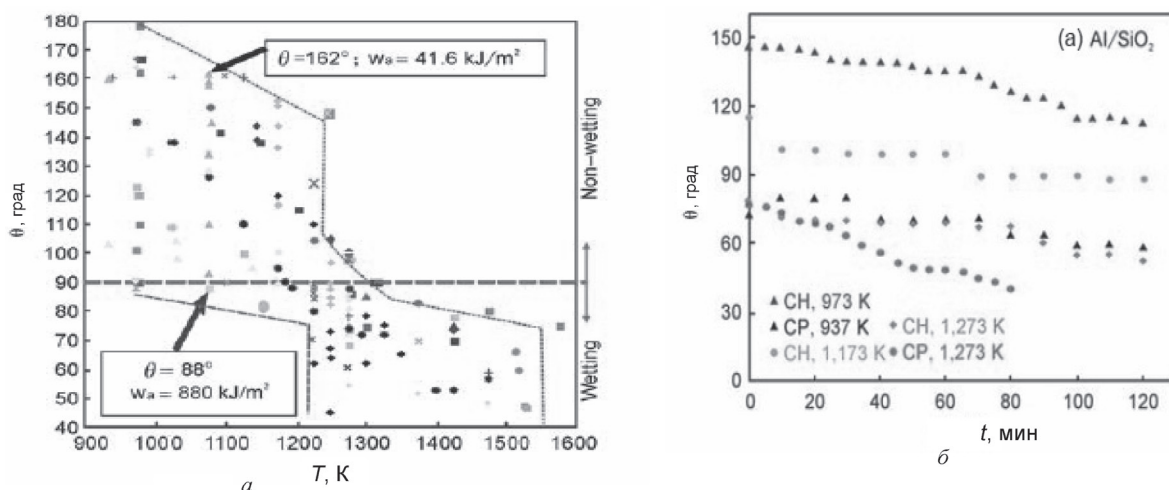


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания в системах Al/Al₂O₃ (а) и Al/SiO₂ (б) [5]

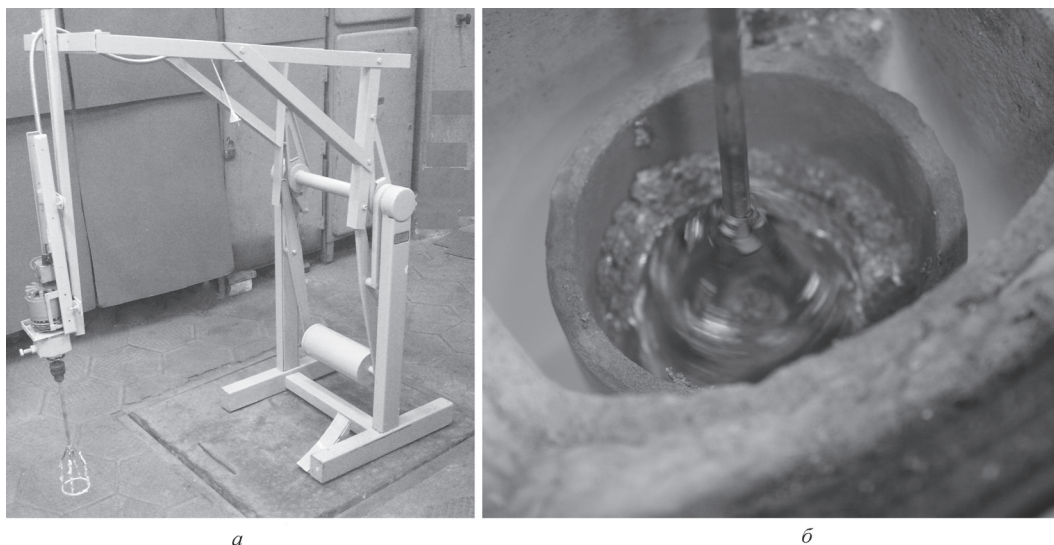


Рис. 2. Внешний вид опытно-экспериментальной установки для ввода частиц кварцевого песка и порошка кристаллического кремния в расплав алюминия: *а* – опытно-экспериментальная установка; *б* – тигель с расплавом и частицами кварцевого песка

активными добавками (Mg, Ca, Li, Na). Недостатками при использовании данных технологий являются сложность и дороговизна технологического процесса.

Известна технология ввода дисперсных частиц в расплав, при которой достигается интенсивное механическое перемешивание расплава и дисперсных частиц вращающимся импеллером (вортекс-процесс) [6, 7]. Недостатки вортекс-процесса – трудность реализации интенсивного перемешивания большого объема расплава в условиях реального производства, необходимость принятия мер защиты расплава от окисления и высокая скорость износа импеллера. В связи с этим в производственных условиях технологически и экономически целесообразно использование только низкоскоростных электромиксеров, ограниченных скоростью вращения импеллера до 100–120 об/мин.

Авторами работы было проведено исследование влияния следующих способов введения дисперсных частиц кварцевого песка и порошка кристаллического кремния на их взаимодействие с расплавом алюминия:

- 1) ввод частиц на поверхность расплава с последующим перемешиванием;
- 2) ввод частиц на дно тигля с последующей заливкой расплавом и перемешиванием;
- 3) ввод частиц в расплав механическим держателем (метод ввода в «колокольчике») с последующим перемешиванием;
- 4) ввод частиц в расплав при непрерывном его перемешивании со скоростью вращения импеллера 100 об/мин.

Для реализации последнего способа была сконструирована и изготовлена опытно-эксперимен-

тальная установка (ОЭУ), включающая в себя печь, графито-шамотный тигель, электромиксер, стальной импеллер, желоб для подачи частиц в расплав (рис. 3).

Внешний вид и схема опытно-экспериментальной установки представлены на рис. 2, 3.

Печь ОЭУ состоит из стального кожуха, огнеупорная часть выполнена из шамотного кирпича, нагреватель изготовлен из нихромовой проволоки толщиной 3 мм.

Микрофотографии поверхности кварцевого песка, использованного в работе, показаны на рис. 4.

Результаты экспериментальных исследований влияния способа ввода дисперсных частиц оксида кремния на степень взаимодействия расплава алюминия и оксида кремния представлены на рис. 5.

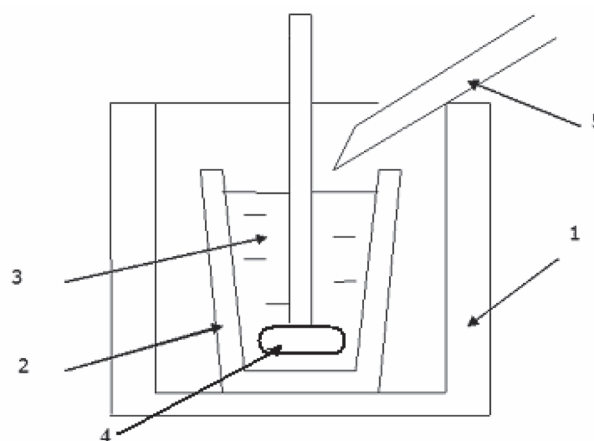


Рис. 3. Схема опытно-экспериментальной установки для ввода дисперсных частиц порошка кремния и кварцевого песка в расплав алюминия: 1 – печь; 2 – тигель; 3 – расплав алюминия; 4 – импеллер; 5 – желоб для подачи дисперсных частиц в расплав

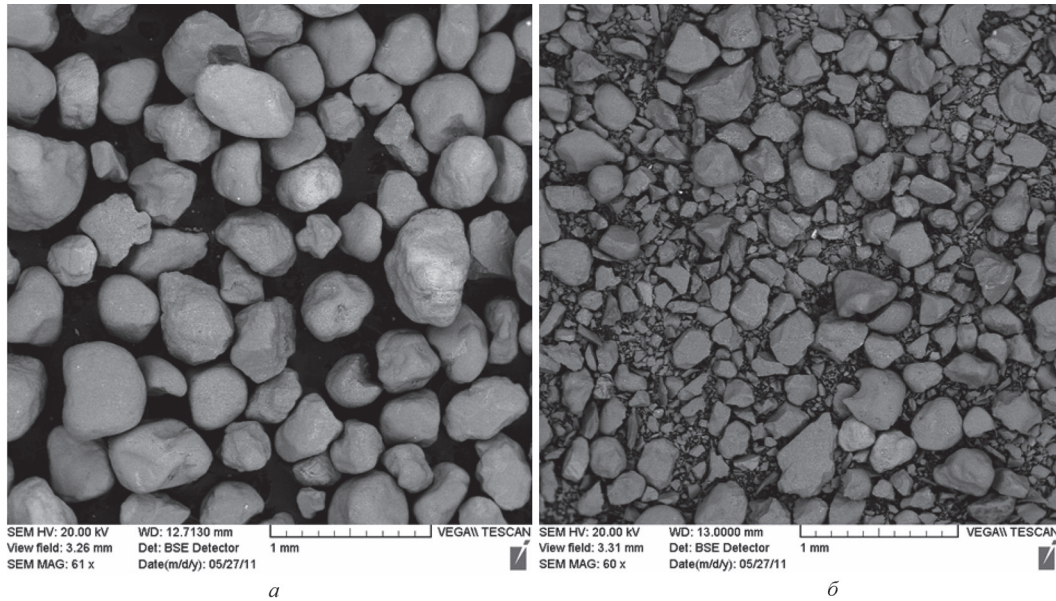


Рис. 4. Микрофотографии поверхности кварцевого песка различной степени дисперсности: *а* – 0,3–0,7 мм; *б* – 0,05–0,3 мм

Из рис. 6 видно, что реакции восстановления кремния из его оксида наиболее интенсивно протекают при перемешивании расплава электромиксером. При этом с увеличением времени перемешивания содержание кремния в расплаве увеличивается от 2,0% (при 5 мин перемешивания) до 4,2% (при 20 мин перемешивания). Однако следует отметить, что даже длительное перемешивание в течение 20 мин не обеспечивает полного контакта между частицами оксида кремния с металлической матрицей (расплавом алюминия), о чем свидетельствует низкий выход кремния в расплаве, восстановленного из оксида, по сравнению с теоретически ожидаемыми значениями (в 2,0–2,5 раза).

На основе полученных данных для ввода частиц кварцевого песка в алюминиевую матрицу были разработаны и исследованы процессы синтеза алюминиево-кремниевых сплавов с использова-

нием алюмоматричных композиционных лигатур. Внешний вид композиционной лигатуры на основе алюминия с содержанием кварцевого песка в количестве 30% от массы алюминия показан на рис. 6.

Процессы взаимодействия расплава алюминия с частицами оксида кремния в АКЛ изучали с использованием метода термического анализа при кристаллизации расплавленной лигатуры. Результаты экспериментов представлены на рис. 7.

Из рисунка видно, что повторная перекристаллизация расплава, содержащего 20% частиц оксида кремния, повышает степень восстановления кремния, при этом теоретический выход кремния (9,6%) достигается после 4–5 циклов плавления-кристаллизации. Увеличение содержания кремния в расплаве свыше теоретически возможного обусловлено потерями алюминия в связи с его окислением.

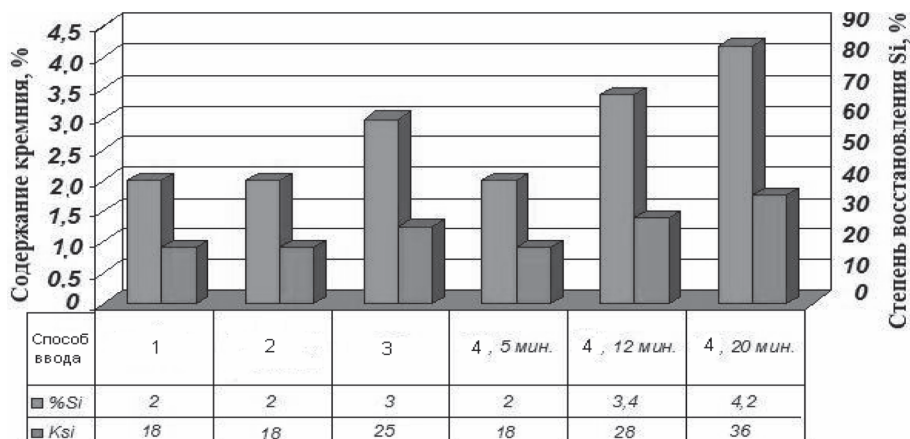


Рис. 5. Влияние способов ввода дисперсных частиц SiO₂ (20 %) в расплав алюминия на степень восстановления кремния: %Si – содержание кремния в расплаве; K_{Si} – степень восстановления кремния алюминием из SiO₂

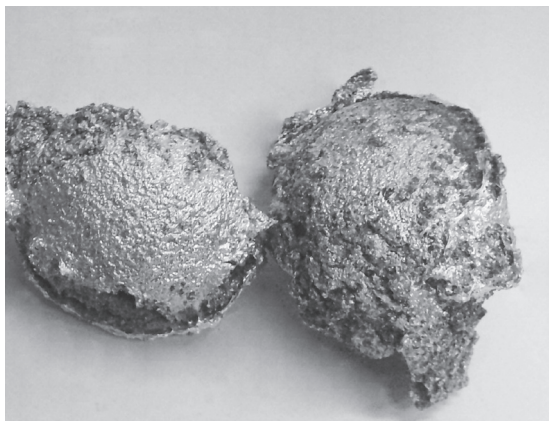


Рис. 6. Композиционная лигатура на основе алюминия с содержанием кварцевого песка в количестве 30% от массы алюминия

Эффект влияния повторной кристаллизации на процесс восстановления кремния расплавом алю-

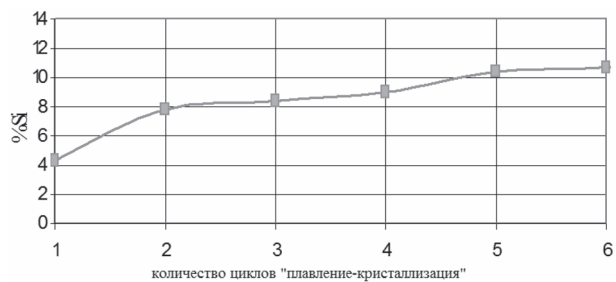


Рис. 7. Влияние количества циклов «плавление – кристаллизация» расплава алюминия, содержащего 20 мас.% кварцевого песка, на степень восстановления кремния

миния при его взаимодействии с оксидом кремния был подтвержден результатами металлографического анализа исследуемых образцов (рис. 8).

С использованием АКЛ на основе алюминия и оксида кремния были получены синтетические сплавы системы Al-Si. Результаты термического,

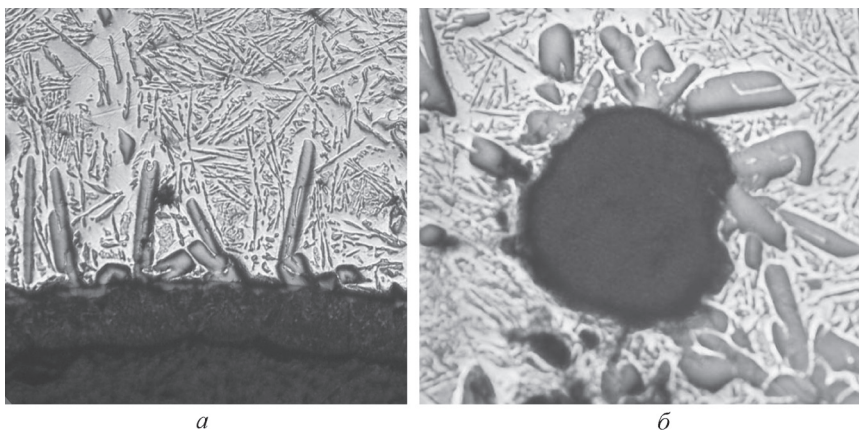


Рис. 8. Микроструктуры сплава алюминия, содержащего частицы оксида кремния после повторной кристаллизации сплава: а – алюминий/кварц; б – алюминий/кварцевый песок. $\times 100$

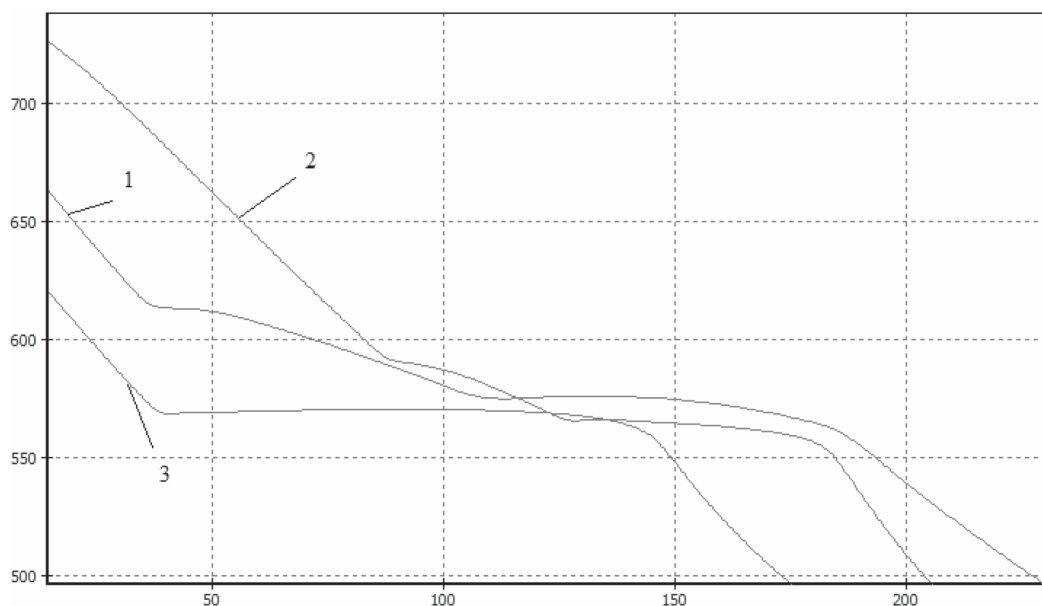


Рис. 9. Кривые охлаждения синтетических сплавов, полученных на основе АКЛ с содержанием кварцевого песка 15% (образец № 1), 20% (образец № 2) и 30% (образец № 3)

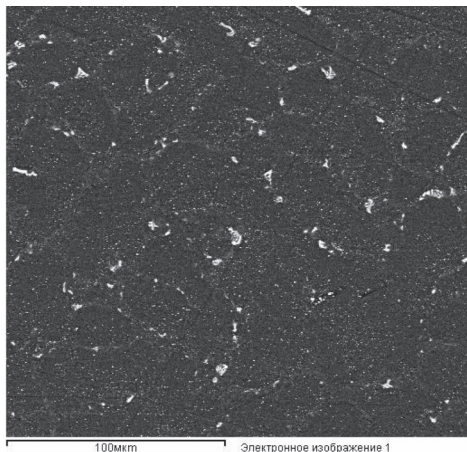


Рис. 10. Микроструктура образца сплава системы Al-Si, полученного методом прямого восстановления кремния из АКЛ (образец № 2) с содержанием 20 мас.% кварцевого песка

металлографического и рентгеноспектрального анализов образцов сплавов, синтезированных из АКЛ на основе алюминия и оксида кремния, представлены на рис. 9–11 и в табл. 1, 2.

Таблица 1. Температуры ликвидус синтетических сплавов, полученных на основе АКЛ с содержанием кварцевого песка в количестве 15, 20 и 30 мас. %

Номер образца	1	2	3
Содержание SiO ₂ , %	15	20	30
Температура ликвидус, °C	616	608,6	577
Содержание Si в сплаве, %	6,5	7,8	14

Таблица 2. Результаты химического анализа сплава, полученного из АКЛ методом прямого восстановления кремния (образец № 2) с содержанием кварцевого песка 20 мас. %

Элемент	Al	Si	Fe	O
Содержание, %	88,46	8,98	0,18	1,98

Из представленных данных видно, что после переплавления АКЛ, содержащей 30 % кварцевого песка, был получен синтетический сплав эвтектической концентрации (образец № 3). При этом выход годного составлял 80–85 %.

Результаты металлографического и спектрального анализов (рис. 10 и табл. 2) также свидетельствуют о высокой степени восстановления кремния из его оксида алюминием. Восстановленный кремний имеет мелкодисперсную структуру и равномерно распределен по всей плоскости шлифа.

В работе также были проведены исследования возможности получения синтетических силуминов с использованием АКЛ, содержащих порошки кристаллического кремния (отсев мелкой и пылевидной фракций).

С использованием разработанной электрохимической установки получали АКЛ на основе вторичного алюминия и порошков кристаллического



Рис. 11. Микроструктура образца сплава системы Al-Si, полученного методом прямого восстановления кремния из АКЛ (образец № 3) с содержанием 30 мас.% кварцевого песка

кремния с размером фракции менее 2 мм. Результаты термического и металлографического анализов (рис. 12) показали, что при переплавлении АКЛ, содержащей 25 мас.% порошка кремния, был получен силумин с содержанием кремния 21,3 мас. %.

Установленные закономерности синтеза сплавов системы Al-Si с использованием алюмомагнитных композиционных лигатур обеспечивают возможность получения литейных алюминий-кремниевых сплавов методом прямого восстановления кремния из его оксидов алюминием в плавильных печах с частичным использованием или без применения шихтового кремния. Использование разработанной технологии позволит сократить затраты предприятий, специализирующихся на производстве силуминов или переработке отходов из них, на закупку импортного кристаллического кремния, а также получать силумин в замкнутом производственном цикле при относительно низких энергозатратах.

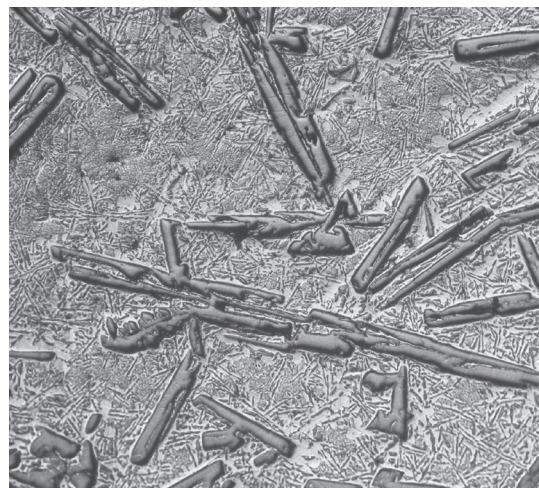


Рис. 12. Микроструктура образца сплава системы Al-Si, полученного из АКЛ с содержанием 25 мас.% порошка (отсева) кристаллического кремния

Литература

1. А л ь т м а н М. Б. и др. Плавка и литье легких сплавов. М.: Metallurgy, 1969.
2. Получение порошков алюминия, магния и титана с использованием методов нанометаллургии: Учеб. пособ. / В. М. Сизяков, В. Г. Гопаенко, С. В. Александровский. СПб: Санкт-Петербургский гос. горный ин-т, 2008.
3. Рафальский И. В., Арабей А. В., Киселев С. В., Довнар Г. В. Компьютерный анализ фазовых переходов и интервала кристаллизации заэвтектических силуминов с учетом влияния температурной обработки расплава // Metallurgy. 2008. № 31. С. 169–179.
4. Рафальский И. В., Арабей А. В., Киселев С. В., Гурченко П. С. Идентификация и определение значенний температурно-временных параметров фазовых переходов литейных сплавов в системах термического экспресс-анализа // Metallurgy. 2009. № 32. С. 231–240.
5. Sobczak N., Sobczak J., Asthana R., Purgert R. The mystery of molten metal // The 69th WFC Paper, november 2010.
6. Проблемы теории и практики литых композиционных материалов с алюминиевой матрицей / И. В. Гаврилин, Н. Н. Белоусов // Тез. докл. на 26-й сессии науч. совета: Композиционные материалы и опыт их применения. Киев, 1990.
7. Г а в р и л и н И. В. Разработка теории и технологии композиционного литья: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Л., 1991.